

PCT/CZ03/00059
27.10.03

ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

REC'D 01 DEC 2003
WIPO PCT

potvrzuje, že

ÚSTAV MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE AV ČR, Praha, CZ

podal(i) dne 30.10.2002

přihlášku vynálezu značky spisu PV 2002 - 3589

a že připojený popis a 0 výkres(y) se shodují úplně
s původně podanými přílohami této přihlášky.

Za předsedu: Ing. Schneiderová Eva

Schneiderová



V Praze 11.12.2003



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Způsob recyklace směsi odpadních plastů na termoplastický houževnatý materiál

Oblast techniky

Vynález se týká recyklace směsi odpadních plastů na termoplastický houževnatý materiál

Stav techniky

Největší překážkou pro dosažení aplikacně využitelných vlastností směsného plastového recyklátu je nemísetelnost jeho složek. Nemísetelnost jednotlivých polymerů je podmíněna termodynamicky. Sama o sobě by nemísetelnost různých polymerů nebyla na překážku přípravě materiálu s prakticky využitelnými vlastnostmi, pokud by ovšem byla splněna podmínka jejich vzájemné kompatibility (kompatibilitou se obecně rozumí schopnost nemísetelných polymerů vytvořit takovou nadmolekulární strukturu výsledné směsi, která umožňuje dosažení materiálových vlastností blízkých, nebo i lepších vlastnostem samotných polymerních složek směsi). Vzájemná kompatibilita většiny termoplastů je však velmi nízká. Ze vzájemné nemísetelnosti a nízké mezifázové adheze pak vyplývají silné separační tendenze složek směsi. Všechny materiálové vlastnosti závislé na přenosu napětí (pevnost v tahu, tažnost, houževnatost) zůstávají v případě takových směsí hluboko pod úrovní odpovídající pravidlu aditivity. Takto charakterizované materiály jsou prakticky téměř nevyužitelné.

Separační tendence složek směsi vzájemně nemísetelných polymerů je možné účinně potlačit jejich kompatibilizací. V tomto směru se jako účinné kompatibilizátory směsi polyolefinů osvědčily statistické i blokové ethylen-propylenové kopolymany (například podle německého patentu DE 28 49 114, amerických patentů US 4,319,005 nebo US 4,567,847), pro kompatibilizaci směsi polyolefinů s polystyrenem jsou vhodné blokové kopolymany styren-butadien nebo styren-hydrogenovaný butadien, nebo jejich směsi s ethylen-propylenovými kopolymany (např. podle české přihlášky vynálezu PV 2000-525). Kromě těchto aditivních kompatibilizátorů byly též úspěšně testovány i reaktivní systémy založené na iniciovaných radikálových reakcích polyolefinických složek směsi (např. podle českých patentů CZ 284819 a CZ 284862).

Největším zdrojem plastového odpadu jsou použité plastové obaly a multimateriálové výrobky krátké a střední životnosti z domácností a drobných živností. Tato směs odpadních plastů se skládá z přibližně 65% polyolefinů (nízkohustotní a vysokohustotní polyethylen, polypropylen), 11% polystyrenových plastů, 13% polyesterových plastů (hlavně

polyethylentereftalátu) a malých podílů polyvinylchloridových plastů a polyamidů. Odpadní plasty pocházející z komunálního sběru jsou obvykle netříděné nebo jsou z nich, obvykle nedokonale, odstraněny pouze polyethylentereftalátové lahve. Polymerní složky této směsi jsou do různého stupně znehodnoceny tepelnou a povětrnostní degradací a směs navíc obsahuje další znečišťující příměsi nejrůznějšího původu. Pevnostní charakteristiky směsi termoplastů poškozených degradací jsou pak ještě horší, než v případě směsi plastů degradačně nepoškozených. Třídění a čištění těchto směsí je po technické stránce poměrně složitý a energeticky náročný proces. Pro zpracování směsného plastového odpadu se často využívá pro tento účel zvlášť vyvinuté technologie založené na míchání směsi plastů v tavenině v extruderu a bezprostředním vytlačováním taveniny do formy. Výhodou tohoto způsobu zpracování odpadních směsí je, že lze poměrně snadno získat i výrobky o poměrně velkém objemu. Nevýhodou jsou však nepříliš dobré mechanické vlastnosti finálního recyklátu, který tak může v aplikacích konkurovat pouze levným druhům dřeva nebo betonu. Tento způsob recyklace je vhodný pro výrobu masivních výrobků s nízkými estetickými a pevnostními nároky. Ekonomická bilance tohoto způsobu recyklace směsi odpadních plastů není příliš vysoká a obvykle se pohybuje těsně nad hranicí rentability.

Při studiu struktury a vlastností směsi termoplastů bylo překvapivě zjištěno, že přídavek ethylen-propylenového kopolymeru, nebo blokového styren-butadienového kopolymeru v kombinaci se sekundárními aromatickými aminy vede po následném zpracování směsi mícháním v tavenině k podstatnému zvýšení houževnatosti výsledného materiálu. Dále bylo zjištěno, že přídavek ethylen-propylenového kopolymeru, nebo blokového styren-butadienového kopolymeru v kombinaci se sekundárním aromatickým aminem do směsi degradačně poškozených plastů obsahující polyolefiny a styrenové plasty vykazuje synergický kompatibilizační účinek, tj. houževnatost výsledného materiálu je podstatně vyšší, než houževnatost stejné směsi degradačně poškozených plastů kompatibilizované přídavkem samotného ethylen-propylenového kopolymeru, nebo samotného blokového styren-butadienového kopolymeru, nebo kombinací ethylen-propylenového kopolymeru a styren-butadienového kopolymeru. Kompatibilizační účinnost způsobu podle vynálezu je výrazně vyšší u směsi degradačně poškozených odpadních plastů obsahující polyolefiny a styrenové plasty, kde doposud užívané kompatibilizační postupy prakticky selhávají.

Recyklát směsi odpadních plastů kompatibilizované způsobem podle vynálezu pak může vykazovat vysokou houževnatost při udržení vyváženého komplexu ostatních užitných vlastností.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je způsob recyklace směsi odpadních plastů obsahujících minimálně 30% hmotnostních polyolefinů na termoplastický houževnatý materiál vyznačený tím, že polymerní složky směsi odpadních plastů jsou kompatibilizovány přídavkem 2% až 15% hmotnostních ethylen-propylenového kopolymeru (i), nebo blokového styren-butadienového kopolymeru (ii), nebo kombinace ethylen-propylenového kopolymeru (i) a styren-butadienového kopolymeru (ii) v libovolném hmotnostním poměru a 0,1% až 2,5% hmotnostních (iii) sekundárního aromatického aminu a následným zpracováním směsi v tavenině.

Dalším významem způsobu podle předmětného vynálezu je, že ethylen-propylenovým kopolymerem (i) je kopolymer o střední molární hmotnost $M_w = 40000$ g/mol až $M_w = 800000$ g/mol, který obsahuje nejméně 15% a nejvíše 60% propylenu, blokovým styren-butadienovým kopolymerem (ii) je kopolymer o střední molární hmotnosti $M_w = 40000$ g/mol až $M_w = 300000$ g/mol obsahujícího nejméně 15% a nejvíše 60% styrenu o střední molární hmotnosti polystyrénových bloků nejméně $M_w = 6000$ g/mol a nejvíše $M_w = 60000$ g/mol a sekundární aromatický amin (iii) je vybraný ze skupiny skládající se z N,N'-diaryl-1,4 fenylendiaminu, N-alkyl-N'-aryl-1,4 fenylendiamin a reakčního produktu difenylaminu a dimethylketonu.

Výhody způsobu kompatibilizace směsi odpadních plastů podle vynálezu jsou objasněny na následujících příkladech.

Význam použitých zkratek a symbolů:

LDPE = nízkohustotní polyethylen

HDPE = vysokohustotní polyethylen

PP = polypropylen

PS = polystyren

HIPS = houževnatý polystyren (kopolymer styren-butadien)

PET = polyethylentereftalát

EPDM = kopolymer ethylen-propylen

SBS = blokový kopolymer styren-butadien-styren

DFA = difenylamin

Aminox = reakční produkt difenylaminu a dimethylketonu (směs aromatických sekundárních aminů)

UOP588 = N-1,3-dimethylbutyl -N'-fenyl-1,4-fenylendiamin

Dusantox = směs dvou sekundárních aromatických aminů sestávající z 60% (hmotn.) N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-1,4-fenylendiaminu a 40% (hmotn.) N-[4-(α,α' -dimethylbenzyl)fenyl]-N'-(1,3-dimethylbutyl)-1,4-fenylendiaminu

α_{D} = houževnatost v tahu rázem

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Kompatibilizační postup byl aplikován na vzorek směsného polymerního odpadu zpracovávaného v Transformu Bohdaneč (Trans V) o složení (určeném extrakcí a z měření DSC): nízkohustotní polyethylen (LDPE) 22,8%, vysokohustotní polyethylen (HDPE) 26,5%, isotaktický polypropylen (PP) 30,4%, polystyren (PS) 18,0% a polyethylentereftalát (PET) 2,3%. Jako složky kompatibilizačního systému jsme použili EPDM elastomer Buna AP 437 a styren-butadien-styrenový blokový kopolymer (SBS) Europrene SOL T 168. Vyzkoušeli jsme následující sekundární aromatické aminy: reakční produkt difenylaminu a dimethylketonu (Aminox), N-1,3-dimethylbutyl -N¹-fenyl-1,4-fenylendiamin (UOP588) a difenylamin (DFA). Směsi byly míchány v komoře plastometru Brabender při 240°C a rychlosti otáčení hnětáků 90 min⁻¹ po dobu 8 min. Kompatibilizační účinnost jsme charakterizovali pomocí hodnot houževnatosti v tahu rázem (α_e) při 23 °C, určené na přístroji Zwick podle normy DIN 53448. Tělíska byla připravena z destiček lisovaných na stolním lisu Fontijne. Hodnoty α_e v závislosti na složení kompatibilizačního systému jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1 Závislost houževnatosti směsného plastového odpadu Trans V na složení kompatibilizačního systému

Směs		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Trans V	(%)	100	95	95	95	95	95	95	95
EPDM	(%)	-	1	1	1	1	2,5	2,5	2,5
SBS	(%)	-	4	4	4	4	2,5	2,5	2,5
UOP588	(dsk)	-	-	0,5	-	-	0,5	-	-
DFA	(dsk)	-	-	-	0,5	-	-	0,5	-
Aminox	(dsk)	-	-	-	-	0,5	-	-	0,5
α_e	(kJ/m ²)	23,9	65,3	93,7	102,3	125	150	72,4	75,1

Z tabulky 1 jasně vyplývá, že kompatibilizované směsi mají několikanásobně vyšší houževnatost a že mezi směsi EPDM/SBS a sekundárními aromatickými aminy existuje výrazná synergie.

Příklad 2

V tabulce 2 jsou uvedeny výsledky měření houževnatosti v tahu rázem pro modelové směsi tepelně stárnutého (1 hod v lisu při 200 °C) nízkohustotního polyethylenu Bralen RA 2-19 (sLDPE) s panenským vzorkem homopolymeru polystyrenu Krasten 171 (PS) a vzorkem PET z recyklovaných lahví (rPET). Složky kompatibilizačního systému EPDM a SBS a podmínky míchání směsi a přípravy vzorků jsou stejné jako v příkladě 1, na rozdíl od předchozího příkladu však byla použita směs dvou sekundárních aromatických aminů, sestávající z 60% (hmotn.) N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-1,4-fenylendiaminu a 40% (hmotn.) N-[4-(α,α' -dimethylbenzyl)fenyl]-N'-(1,3-dimethylbutyl)-1,4-fenylendiaminu (Dusantox). V tabulce 3 jsou uvedeny výsledky analogické studie ve které je homopolymer Krasten 171 nahrazen houževnatým polystyrenem Krasten 562 (HIPS).

Tabulka 2 Závislost houževnatosti modelových směsí sLDPE/PS a sLDPE/PS/rPET na složení kompatibilizačního systému

Směs		K1	K2	K3	K4	K5	K6
sLDPE	(%)	70	66,5	63	66,5	66,5	70
PS	(%)	30	28,5	27	28,5	28,5	30
rPET	(%)	-	5	5	-	5	-
EPDM	(%)	-	-	2,5	2,5	-	-
SBS	(%)	-	-	2,5	2,5	-	-
Dusantox	(dsk)	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5
a_e	(kJ/m ²)	9,9	10,1	75,2	84,0	12,6	15,2

Tabulka 3 Závislost houževnatosti modelových směsí sLDPE/HIPS a sLDPE/HIPS/rPET na složení kompatibilizačního systému

Směs		E1	E2	E3	E4	E5	E6
sLDPE	(%)	70	66,5	63	66,5	63	66,5
HIPS	(%)	30	28,5	27	28,5	27	28,5
rPET	(%)	-	5	5	-	5	-
EPDM	(%)	-	-	2,5	2,5	2,5	2,5
SBS	(%)	-	-	2,5	2,5	2,5	2,5
Dusantox	(dsk)	-	-	-	-	0,5	0,5
a_e	(kJ/m ²)	28,0	15,3	52,0	50,0	97,0	145,0

Z tabulek 2 a 3 vyplývá, přídavek malého množství směsi ethylen-propylenového elastomeru s blokovým styren-butadienovým blokovým kopolymerem a substituovaným 1,4-fenylendiaminem (Dusantox) několikanásobně zvyšuje houževnatost směsi stárnutého nízkohustotního polyethylenu s polystyrenem s přídavkem i bez přidavku polyethylentereftalátu. Z tabulek vyplývá zřejmá synergie mezi působením směsi kopolymerů a derivátem 1,4-fenylendiaminu.

Příklad 3

V tabulce 4 jsou uvedeny hodnoty houževnatostí v tahu rázem vzorků směsí připravených při provozním pokusu v Transformu Stod. Směsi byly připraveny vytlačováním na jednošnekovém extrudru Transformu Stod při základním nastavení technologických podmínek na výrobu palet a kabelových žlabů. Základní surovinou byla výrobní směs „Standard“ (Trans S), složkami kompatibilizačního systému byly ethylen-propylenový elastomer Exxelor X1 703F1 (EPM), styren-butadien-styrenový blokový kopolymer Vector 4461 (SBS) a směs 60% (hmotn.) N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-1,4-fenylendiaminu a 40% (hmotn.) N-[4-(α , α' -dimethylbenzyl)fenyl]-N'-(1,3-dimethylbutyl)-1,4-fenylendiaminu (Dusantox). Vzorky pro měření houževnatosti v tahu rázem (a_e) jsme připravovali z materiálu odebraného z kabelových žlabů. Materiál byl míchán v komoře plastometru Brabender

W50EHT při 190 °C a otáčkách hnětáků 60 min⁻¹ po dobu 8 min a lisován na desky na laboratorním lisu Fontijne při 200 °C po dobu 4 min. Měření α_e probíhalo postupem popsaným v příkladě 1.

Tabulka 4 Vliv kompatibilizace na houževnatost směsí připravených při provozním pokusu.

Směs		1	2	3	4
Trans S	(%)	100	95	97,5	100
EPM	(%)	-	1	0,5	-
SBS	(%)	-	4	2	-
Dusantox	(dsk)	-	0,2	0,2	0,2
α_e	kJ/m ²)	4,3	11,1	9,2	6,3

Příklad 4

V tabulce 5 jsou uvedeny výsledky studia závislosti houževnatosti kompatibilizovaných směsných odpadů plastů na typu ethylen-propylenového elastomeru a styren-butadienového blokového kopolymeru. Jako výchozí surovina byla použita výrobní směs z Transformu Stod (Trans VS). Použili jsme ethylen-propylenové elastomery Buna AP 337 (EP1), Dutral Co 034 (EP2) a Dutral Co 038 (EP3) a styren-butadienové blokové kopolymery Europrene SOL T 168 (SB1), Vector 6241 (SB2) a Europrene SOL T 6414 (SB3) v kombinaci se směsi 60% (hmotn.) N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-1,4-fenylendiaminu a 40% (hmotn.) N-[4-(α,α' -dimethylbenzyl)fenyl]-N'-(1,3-dimethylbutyl)-1,4-fenylendiaminu (Dusantox). Směsi odpadních plastů s kompatibilizačním systémem byly míchány v komoře plastometru Brabender W50EHT při 240 °C a rychlosti otáčení hnětáků 90 min⁻¹ po dobu 5 min. Vzorky pro měření houževnatosti v tahu rázem byly připravovány lisováním při 250 °C po 10 s v laboratorním lisu. Houževnatost v tahu rázem (α_e) byla měřena způsobem popsaným v příkladě 1.

Tabulka 5 Závislost houževnatosti směsných plastových odpadů na složení kompatibilizačního systému.

Směs		I	II	III	IV	V	VI
Trans VS	(%)	100	100	95	95	95	95
SB1	(%)	-	-	-	-	-	2,5
SB2	(%)	-	-	2,5	2,5	-	-
SB3	(%)	-	-	-	-	2,5	-
EP1	(%)	-	-	-	-	-	2,5
EP2	(%)	-	-	2,5	-	-	-
EP3	(%)	-	-	-	2,5	2,5	-
Dusantox	(dsk)	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
a_e	(kJ/m ²)	9,2	13,1	20,2	16,3	15,0	25,0

Z tabulky 5 vyplývá, že všechny použité kombinace SB kopolymerů a EP elastomerů mají pozitivní vliv na houževnatost směsi odpadních plastů, přestože dosažená hodnota a_e závisí na jejich struktuře.

Průmyslová využitelnost vynálezu

Způsob recyklace směsi odpadních plastů obsahujících minimálně 30% hmotnostních polyolefinů na termoplastický houževnatý materiál je určen pro průmyslové využití v oblasti :

1. materiálového recyklování směsných odpadů polyolefinických, styrenových a dalších druhů plastů na sekundární směsný materiál, případně přímo na sekundární výrobky
2. přípravy nových materiálů na bázi směsi polyolefinů a polystyrenu .

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob recyklace směsi odpadních plastů obsahujících minimálně 30% hmotnostních polyolefinů na termoplastický houževnatý materiál vyznačený tím, že polymerní složky směsi odpadních plastů jsou kompatibilizovány přídavkem 2% až 15% hmotnostních ethylen-propylenového kopolymeru (i), nebo blokového styren-butadienového kopolymeru (ii), nebo kombinace ethylen-propylenového kopolymeru (i) a styren-butadienového kopolymeru (ii) v libovolném hmotnostním poměru a 0,1% až 2,5% hmotnostních (iii) sekundárního aromatického aminu a následným zpracováním směsi v tavenině.
2. Způsob recyklace směsi odpadních plastů obsahujících minimálně 30% hmotnostních polyolefinů na termoplastický houževnatý materiál podle nároku 1 vyznačený tím, že ethylen-propylenovým kopolymerem (i) je kopolymer o střední molární hmotnost $M_w = 40000$ g/mol až $M_w = 800000$ g/mol, který obsahuje nejméně 15% a nejvýše 60% propylenu, blokovým styren-butadienovým kopolymerem (ii) je kopolymer o střední molární hmotnosti $M_w = 40000$ g/mol až $M_w = 300000$ g/mol obsahujícího nejméně 15% a nejvýše 60% styrenu o střední molární hmotnosti polystyrenových bloků nejméně $M_w = 6000$ g/mol a nejvýše $M_w = 60000$ g/mol a sekundární aromatický amin (iii) je vybraný ze skupiny skládající se z N,N'-diaryl-1,4 fenylendiaminu, N-alkyl-N'-aryl-1,4-fenylendiaminu a reakčního produktu difenylaminu a dimethylketonu.
3. Způsob kompatibilizace směsi odpadních plastů obsahujících minimálně 30% hmotnostních polyolefinů na termoplastický houževnatý materiál podle nároku 1 vyznačený tím, že kompatibilizace je prováděna zpracováním taveniny směsi v jednošnekovém nebo vícešnekovém vytlačovacím stroji, nebo v násadovém hnětiči.

Anotace

Název: Způsob recyklace směsi odpadních plastů na termoplastický houževnatý materiál

Řešení se týká způsobu recyklace směsi odpadních plastů obsahujících minimálně 30% hmotnostních polyolefinů na termoplastický houževnatý materiál založeného na tom, že polymerní složky směsi odpadních plastů jsou kompatibilizovány přídavkem 2% až 15% hmotnostních ethylen-propylenového kopolymeru, nebo blokového styren-butadienového kopolymeru, nebo kombinace ethylen-propylenového kopolymeru a styren-butadienového kopolymeru v libovolném hmotnostním poměru a 0,1% až 2,5% hmotnostních sekundárního aromatického aminu a následným zpracováním směsi v tavenině.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.